

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年6月21日 (21.06.2001)

PCT

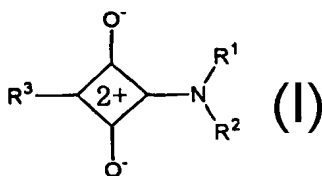
(10) 国際公開番号
WO 01/44375 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09B 23/00, 57/00, B41M 5/26, G11B 7/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08890
- (22) 国際出願日: 2000年12月15日 (15.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/357367
1999年12月16日 (16.12.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和醗酵工業株式会社 (KYOWA HAKKO KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8185 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 Tokyo (JP). 協和油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8185 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 Tokyo (JP). 株式会社 リコー (RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒143-0027 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水幾夫 (SHIMIZU, Ikuo) [JP/JP]. 豊田 浩 (TOYODA, Hiroshi) [JP/JP]. 衣笠元晴 (KINUGASA, Motoharu) [JP/JP]. 山田志保 (YAMADA, Shiho) [JP/JP]. 生田昌徳 (IKUTA, Masanori) [JP/JP]; 〒510-0022 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 武藤健治 (MUTOH, Kenji) [JP/JP]; 〒100-8185 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 協和醗酵工業株式会社 本社内 Tokyo (JP). 佐藤勉 (SATO, Tsutomu) [JP/JP]. 戸村辰也 (TOMURA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒143-0027 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) ; 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SQUARYLIUM COMPOUNDS AND OPTICAL RECORDING MEDIA MADE BY USING THE SAME

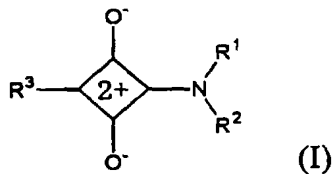
(54) 発明の名称: スクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体



(57) Abstract: Novel squarylium compounds having spectral characteristics, light resistance, solubility and thermal decomposition properties which are favorable for recording material of DVD-R; and optical recording media made by using the same. In particular, novel squarylium compounds represented by general formula (I); and optical recording media provided with recording layers containing the compounds.

(57) 要約:

本発明の目的は、DVD-R用記録材料に適した分光特性、耐光性、溶解性および熱分解性を持つ新規なスクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体を提供することにある。より詳しくは、本発明は、一般式 (I) で表される新規なスクアリリウム化合物を提供する。さらに本発明は、上記スクアリリウム化合物を含有する記録層を有する光記録媒体を提供する。





(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

スクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体

発明の背景5 発明の分野

本発明は、光記録分野に使用することのできる新規なスクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体に関する。

従来技術

10 近年、CD-R（追記型コンパクトディスク）よりもより高密度な追記型光記録媒体として、DVD-R（追記型デジタルバーサタイルディスク）の開発が進められている。CD-R、DVD-Rとも記録材料として有機色素を使う点においては同様であり、信号（情報）の記録および再生においても原理的には同様である。そのため、記録材料に求められる分光特性以外の諸特性（耐光性、溶解性、
15 熱分解性）については、CD-R用に開発された有機色素でも、基本的にはDVD-Rの記録材料に求められる要求を満足できる。しかし、DVD-Rへの信号の記録、あるいはDVD-Rからの信号の再生に用いられる半導体レーザの発振波長は600～700nmであり、CD-Rで用いられている半導体レーザの発振波長よりも短波長である。そのため、DVD-Rで使われる記録材料は、CD
20 -Rの記録材料に比べ、膜状態での長波長側の吸収端が短波長側にくるものでなくてはならず、CD-Rの記録材料として開発されたシアニン色素、アザアヌレン色素、インドアニリン金属キレート色素等（「エレクトロニクス関連色素」シーエムシー、1998年）をDVD-R用記録材料として用いることはできない。

25 本発明者らは従来より、異なる二種類の芳香族置換基を同一分子内に持つスクアリリウム化合物の開発を行なってきた。これらのスクアリリウム化合物は分子中央部にスクアリン酸骨格を持ち、その対角線上に位置する二ヶ所の炭素原子に芳香族化合物からなる置換基を有した構造をしている。それら二つの芳香族置換基が同一である場合には、これを便宜上対称型スクアリリウム化合物（または対称型スクアリリウム色素）と呼んでおり、異なる場合には、非対称型スクアリリ

ウム化合物（または非対称型スクアリリウム色素）と呼んでいる。

従来、芳香族環の炭素原子でスクアリン酸骨格に結合した芳香族環とアミノ基でスクアリン酸骨格に結合した芳香族アミンとを置換基として持つ非対称型スクアリリウム化合物は知られている（特開平6-92914号公報）。OXOCARBONS（1980年、ACADEMIC PRESS）には、炭素原子でスクアリン酸骨格に結合した芳香族置換基がフェニルである化合物が記載されている。しかしこれらの化合物の色は黄色、茶色、赤色であることから、最大吸収波長は500nm以下であると思われ、これらの化合物は分光特性的に到底DVD-Rの記録材料として使用できるものではない。

さらに、特開平6-92914号公報には、炭素原子でスクアリン酸骨格に結合した芳香族置換基がアズレニル基である化合物が記載されている。しかし、これらはモル吸光係数が4.8以下であり、分光特性の点からDVD-R用記録材料には不向きである。

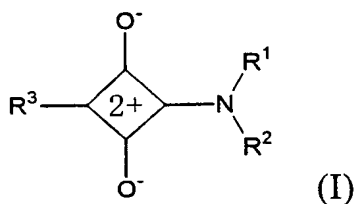
信号の記録感度および再生感度と密接な関わりのある記録材料の分光特性に関しては、DVD-Rで使用される半導体レーザの発振波長を考慮すると、溶液状態で測定された最大吸収波長（ λ_{max} ）は550～600nmの範囲にあることが望まれ、さらにその $\log \epsilon$ （ ϵ はモル吸光係数）は5以上のものが望まれる。また、記録感度と密接な関わりのある記録材料の熱分解特性については、250～350℃の温度範囲に顕著な重量減少が観察されることが望まれる。

その他に耐光性、あるいは製膜に必要な溶媒に対する溶解性も求められるが、既知のスクアリリウム化合物の中にはDVD-R用記録材料に適した分光特性、耐光性、溶解性および熱分解特性を持つものは知られていない。

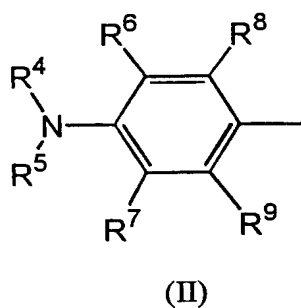
発明の開示

本発明の目的は、DVD-R用記録材料に適した分光特性、耐光性、溶解性および熱分解特性を持つスクアリリウム化合物および該スクアリリウム化合物を用いた光記録媒体を提供することにある。

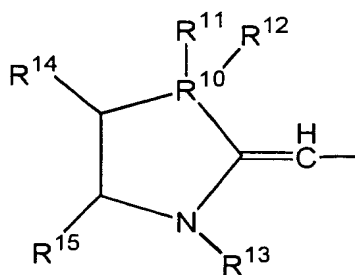
本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであり、一般式（I）



{式中、 R^1 および R^2 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R^1 と R^2 とは隣接する窒素原子と一緒になって複素環を形成してもよく、ここに、
5 該複素環は置換基を有していてもよく、 R^3 は、一般式 (II)



[式中、 R^4 および R^5 は同一または異なって、水素原子またはアルキル基を表すか、または R^4 と R^5 が隣接する窒素原子と一緒になって複素環を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子を表し、 R^4 および R^6 、または R^5 および R^7 は隣接するN-C-Cと一緒になって複素環を形成してもよく、該複素環は置換基を有していてもよい。]を表すか、
10 または一般式 (III)



(III)

〔式中、 R^{10} は炭素原子または窒素原子を表し、 R^{11} および R^{12} は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基または水酸基（ただし、 R^{10} が窒素原子である場合、 R^{12} は存在しない。）を表し、 R^{13} は水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリールまたは置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、 R^{14} および R^{15} は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表すか、または R^{14} および R^{15} が隣接する 2 つの炭素原子と一緒に、脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族環または置換基を有していてもよい複素環を形成する。〕を表す。}

で表されるスクアリリウム化合物を提供する。

また、本発明は、該スクアリリウム化合物を含有する記録層を有する光記録媒体も提供するものである。

図面の簡単な説明

図面の説明

図 1 は本発明によるスクアリリウム化合物の典型的な熱重量曲線（昇温速度 10 °C/分）を表すグラフである。

符号の説明

T 1 : 減量開始温度、
 T 2 : 減量終了温度、
 M 0 : 初期重量、
 m 1 : T 1 における残存重量率、

m 2 : T 2 における残存重量率。

発明を実施するための最良の形態

発明の詳細な説明

5 以下、本発明を説明するが、本明細書中においては、式 (I) で表される化合物を化合物 (I) という。他の式番号を付した化合物についても同様である。

10 まず、前記式 (I) での置換基の定義において、アルキル基およびアルコキシ基におけるアルキル部分としては、直鎖あるいは分岐状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基あるいは炭素数 3 ~ 8 の環状アルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

15 アリール基またはアラルキル基のアリール部分としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

 アラルキル基としては、炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

 ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子が挙げられる。

20 複素環基における複素環、または R¹⁴ および R¹⁵ が隣接する 2 つの炭素原子と一緒に形成する複素環としては、芳香族複素環および脂環式複素環が挙げられる。

25 芳香族複素環としては、例えば窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも 1 個の原子を含む 5 員または 6 員の単環性芳香族複素環、3 ~ 8 員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも 1 個の原子を含む縮環性芳香族複素環等が挙げられ、より具体的にはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、

テトラゾール環、チオフェン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、プリン環、カルバゾール環等が挙げられる。

- 5 また、脂環式複素環としては、例えば窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む5員または6員の単環性脂環式複素環、3～8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む縮環性脂環式複素環等が挙げられ、より
- 10 具体的にはピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジヒドロベンゾフラン環、テトラヒドロカルバゾール環等が挙げられる。

- 15 R^1 および R^2 、または R^4 および R^5 が隣接する窒素原子と一緒に形成する複素環、あるいは R^4 および R^6 、または R^5 および R^7 が隣接するN-C-Cと一緒に形成する複素環としては、窒素原子を含む芳香族複素環および窒素原子を含む脂環式複素環が挙げられる。

- 20 窒素原子を含む芳香族複素環としては、例えば窒素原子を少なくとも1個含む5員または6員の単環性芳香族複素環、3～8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子を少なくとも1個を含む縮環性芳香族複素環等が挙げられ、より具体的にはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、プリン環、カルバゾール環等が挙げられる。
- 25

また、窒素原子を含む脂環式複素環としては、例えば窒素原子を少なくとも1個を含む5員または6員の単環性脂環式複素環、3～8員の環が縮合した窒素原

子を少なくとも1個を含む縮環性脂環式複素環等が挙げられ、より具体的にはピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロカルバゾール環等が挙げられる。

R^{14} および R^{15} が隣接する2つの炭素原子と一緒に形成する脂環式炭化水素環としては、炭素数3～8のものが挙げられ、飽和または不飽和のものであってもよく、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロペンテン環、1,3-シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等が挙げられる。

R^{14} および R^{15} が隣接する2つの炭素原子と一緒に形成する芳香族環としては、炭素数6～14のものが挙げられ、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。

アリール基、アラルキル基、複素環基、芳香族環、窒素原子を含む複素環または複素環の置換基としては、同一または異なって1～5個の置換基、例えば、水酸基、カルボキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル基、アラルキル基、シアノ基、ハロゲン原子、 $-R^{16}=R^{17}-Ar$ (R^{16} および R^{17} は同一であって、NまたはCHを表し、 Ar は、水酸基、カルボキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン基で置換されていてもよいアルキル基、シアノ基およびハロゲン原子からなる群から選択される置換基で置換されていてもよいアリール基を表す)等が挙げられる。アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基およびハロゲン原子としては、前記と同様のものが挙げられる。

アルキル基またはアルコキシ基の置換基としては、同一または異なって1～3個の置換基、例えば、水酸基、カルボキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。アルコキシ基、アラルキル基、アリール基およびハロゲン原子としては、前記と同様のものが挙げられる。

一般式(I)で表されるスクアリリウム化合物において、(1)式中の R^1 と R^2 とが隣接する窒素原子と一緒に形成される置換基を有していてもよい

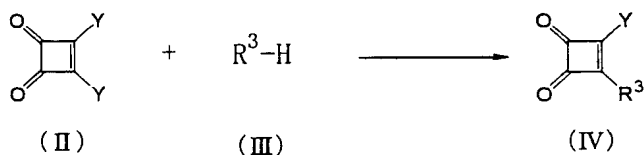
カルバゾール環であるものであるか、または、(2) 一般式 (I) 中の R^1 が水素原子であり、 R^2 が、 $-R^{16}=R^{17}-Ar$ (R^{16} 、 R^{17} および Ar は前記と同様である) で置換されたアリール基であるものが好ましく、さらには、前記 (1)、(2) の化合物において、 R^3 が一般式 (I I I) で表される基であるものがより好ましい。

次に、化合物 (I) の一般的な製法について説明する。

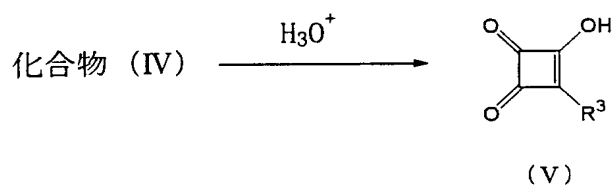
化合物 (I) は、例えば、3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオンと炭素原子でスクアリン酸骨格に結合し、窒素原子を含む芳香族化合物、またはアミノ基でスクアリン酸骨格に結合する芳香族アミンとを、要すれば塩基存在下、反応を阻害しない溶媒中で反応させた後、加水分解し、その生成物とアミノ基でスクアリン酸骨格に結合する芳香族アミン、もしくは炭素原子でスクアリン酸骨格に結合し、窒素原子を含む芳香族化合物とを溶媒中で加熱反応させることにより製造することができる。

反応は、以下の反応式で表すことができる。

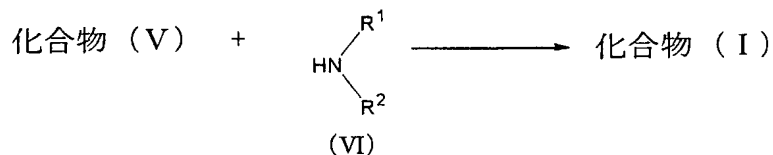
反応式 (1-a)



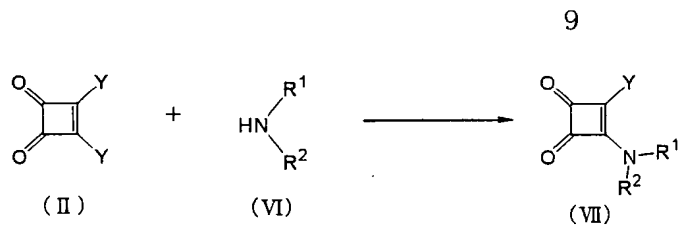
反応式 (1-b)



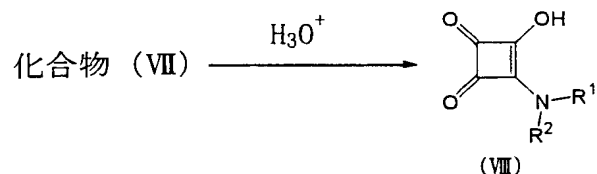
反応式 (1-c)



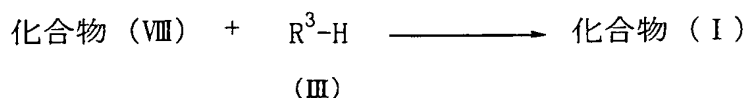
反応式 (2-a)



反応式 (2-b)



反応式 (2-c)



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同義であり、Yは、塩素、臭素等のハロゲン原子または OR^{16} (R^{16} はアルキル基を表す。)を表す。]

上記定義中のアルキル基は前記と同義である。

反応式 (1-a)

化合物 (IV) は、化合物 (II) と 0.4 ~ 2 倍モルの化合物 (III) を、
要すれば 0.4 ~ 2 倍モルの塩基存在下、溶媒中、室温で 1 ~ 4 時間反応させる
ことにより得られる。

塩基としては、例えばキノリン、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基または炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、メチル tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が例示される。

反応式 (1-b)

化合物 (V) は、化合物 (IV) を 50～90 容量/容量%の酢酸水溶液中で、90～110℃で1～7時間、あるいは50～99重量%のトリフルオロ酢酸水溶液または濃硫酸中で、40～60℃で1～3時間反応させることにより得られる。

5

反応式 (1-c)

化合物 (I) は、化合物 (V) と0.5～2倍モルの化合物 (VI) とを、要すれば塩基存在下で、80～120℃で1～15時間反応させることにより得られる。

10

溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等の炭素数2～8のアルコール系溶媒のみ、または該アルコール系溶媒とベンゼンもしくはトルエンとの混合溶媒（アルコール50容量/容量%以上）が用いられる。

15

塩基としては、例えばキノリン、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基または炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基が用いられる。塩基の使用量は、化合物 (V) に対して、1.0～2.0当量であるのが好ましく、1.0～1.2当量であるのがより好ましい。

反応式 (2-a)

20

化合物 (VII) は、化合物 (III) の代わりに化合物 (VI) を用いる以外は、前記の反応式 (1-a) と同様の操作をすることによって得ることができる。

反応式 (2-b)

25

化合物 (VIII) は、化合物 (IV) の代わりに化合物 (VII) を用いる以外は、前記の反応式 (1-b) と同様の操作をすることによって得ることができる。

反応式 (2-c)

化合物 (I) は、化合物 (V) の代わりに化合物 (VIII) を、化合物 (V

I) の代わりに化合物 (I I I) を用いる以外は、前記の反応式 (1-c) と同様の操作をすることによって得ることができる

- 5 反応後、化合物 (I) は、例えば、溶媒の留去あるいは濾過を行い、必要により有機合成化学で通常用いられる方法（カラムクロマトグラフィー、再結晶または溶媒での洗浄等）でさらに精製処理することにより、単離精製される。

化合物 (I) の具体例を表 1～3 に示す。尚、表中の化合物番号は後述する実施例番号に対応する。また、表中、Me はメチル基、Et はエチル基、ⁿBu は *n*-ブチル基を表す。

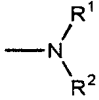
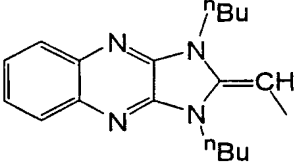
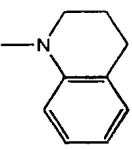
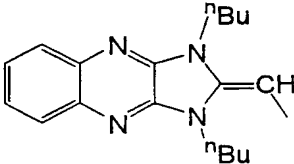
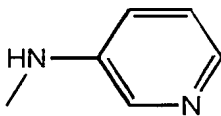
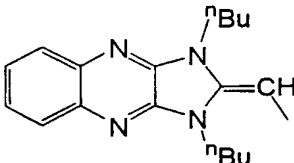
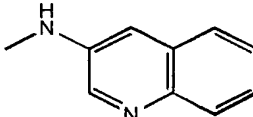
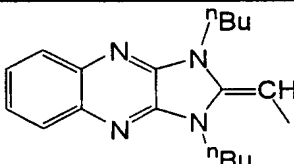
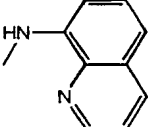
表1 スクアリリウム化合物 (I)の具体例

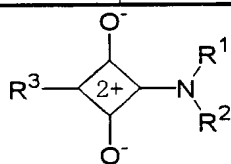
実施例	R ³ —	$\text{—N} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		

表2 スクアリリウム化合物 (I) の具体例

実施例	R ³ —	
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		

表3 スクアリリウム化合物 (I)の具体例

実施例	R ³ —	
17		
18		
19		
20		



次に本発明のスクアリリウム化合物（以下、「本発明の化合物」と表現することもある。）を用いた記録媒体の構成について記す。

5 記録層材料に要求される物性として、光学的特性および熱的特性が挙げられる。

光学的特性として、DVD-R等の記録再生波長である600～700nm、好ましくは630～690nmに対して短波長側に大きな吸収帯を有し、かつ記録再生波長が上記吸収帯の長波長端近傍にあることが好ましい。これは、記録再生波長である600～700nmにおいて、上記記録層材料が大きな屈折率および消衰係数を有することを意味するものである。

10

具体的には、上記吸収帯の長波長端近傍の記録再生波長±5nmの波長領域

において、記録層単層の屈折率 n が 1.5 以上かつ 3.0 以下であり、消衰係数 k が 0.02 以上かつ 0.3 以下の範囲にあることが好ましい。 n が 1.5 以上の場合には、記録変調度がより高くなり、 n が 3.0 以下の場合には、記録再生波長領域の光でエラーが起きない。また、 k が 0.02 以上の場合には、記録感度がより良くなり、 k が 0.3 以下の場合には、50%以上の反射率をより得やすい。

また、溶液状態で測定された最大吸収波長 (λ_{max}) は 550~600 nm の範囲にあるものが好ましく、さらにその $\log \epsilon$ (ϵ はモル吸光係数) は 5 以上のものが好ましい。

上記スクアリウム化合物の熱的特性評価のため熱重量分析を行ない、昇温による重量減少を観察した。いくつかの重量減少の過程 (減量過程) のうち、重量減少の度合いが最大のものを主減量過程と呼ぶ。

熱的特性として、熱重量分析における主減量過程での重量減少が、温度変化に対して急なことが必要とされる。主減量過程において本発明の化合物は分解し、膜厚の減少と光学定数の変化を起こし、光学的な意味での記録部が形成されるからである。従って、主減量過程での重量減少が温度変化に対して穏やかな場合、上記記録部は広い温度範囲にわたって形成されてしまうため、高密度の記録部を形成させる場合は極めて不利となる。同様な理由で減量過程が複数存在する材料を用いた場合も高密度対応には不利である。

本発明において重量減少の温度勾配を下記のごとく求める。

図 1 に示すように、重量 M_0 の本発明の化合物を窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温する。この昇温に従って、重量はほぼ直線 $a-b$ に沿って微量ずつ減少し、ある温度に達すると、ほぼ直線 $c-d$ に沿った急激な重量減少を起こす。さらに昇温を続けると急激な重量減少が終了し、ほぼ直線 $e-f$ に沿った重量減少を起こす。ここで、直線 $a-b$ と直線 $c-d$ との交点において、温度を $T_1 (^\circ\text{C})$ とし、初期重量 M_0 に対する残存重量率を $m_1 (\%)$ とする。また、直線 $c-d$ と直線 $e-f$ との交点において、温度を $T_2 (^\circ\text{C})$ とし、初期重量 M_0 に対する残存重量率を $m_2 (\%)$ とする。

すなわち、主減量過程において、減量開始温度は T_1 、減量終了温度は T_2 となり、重量減少率は、

$$(m_1 - m_2) (\%)$$

で示され、重量減少の温度勾配は、

$$(m_1 - m_2) (\%) / (T_2 - T_1) (^\circ\text{C})$$

で示される。

- 5 上記定義に基づくと光情報記録媒体に用いる記録材料としては、主減量過程における重量減少の温度勾配が1%/℃以上であるものが好ましい。この重量減量の温度勾配が1%/℃以上である記録材料を用いると、記録部の溝幅が広がることなく、また短い記録部を形成しやすくなる。

また、主減量過程における重量減少率は、20%以上であることが好ましい。

- 10 20%以上であると、良好な記録変調度、記録感度がより得やすくなる。

さらに、熱的特性として、減量開始温度 T_1 が特定の温度範囲にあることが必要とされる。具体的には減量開始温度が350℃以下であるものが好ましく、さらには250～350℃の範囲にあるものがより好ましい。減量開始温度が350℃以下であると、記録レーザ光のパワーを高くする必要がなく、250℃以上

15 であると記録安定性の点で好ましい。

基板形状の好ましい条件は、基板上のトラックピッチが0.7～0.8 μmの範囲にあり、溝幅が半値幅で0.20～0.36 μmの範囲にあることである。

- 基板は通常、深さ1,000～2,500 Åの案内溝を有している。トラックピッチは、通常、0.7～1.0 μmであるが、高容量化の用途には0.7～0.8 μmが好ましい。溝幅は、半値幅で0.18～0.36 μmが好ましい。0.18 μm以上では十分なトラッキングエラー信号強度を得やすく、また、0.36 μm以下の場合には、記録したときに記録部が横に広がり難く好ましい。
- 20

1. 光記録媒体の構造

- 25 本発明の光記録媒体は、通常の追記型光ディスクであるエアースاندイッチ、または密着貼合わせ構造としてもよく、CD-RまたはDVD-R等の追記型光記録媒体の構造としてもよい。

2. 各層の必要特性および構成材料例

本発明の光記録媒体は、第1基板と第2基板とを記録層を介して接着剤で張り合わせた構造を基本構造とする。記録層は、本発明の化合物を含む有機色素層単層でもよく、反射率を高めるため有機色素層と金属反射層との積層でもよい。記録層と基板間には下引き層あるいは保護層を介して層成してもよく、機能向上のためそれらを積層化してもよい。最も通常に用いられるのは、第1基板／有機色素層／金属反射層／保護層／接着層／第2基板構造である。

a. 基板

用いる基板は、基板側より記録再生を行なう場合、使用するレーザ光の波長に対して透明でなければならず、記録層側から記録再生を行なう場合には、基板が透明である必要はない。基板材料としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等のプラスチック、ガラス、セラミック、または金属等を用いることができる。尚、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、さらにアドレス信号などのプリフォーマット等が形成されていてもよい。

b. 記録層

記録層は、レーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じ、その変化により情報を記録するものであり、この記録層中には本発明の化合物が含有されていることが必要であって、記録層の形成に当たっては本発明の化合物のうちの1種を単独で、または2種以上を組合わせて用いてもよい。

さらに、本発明の化合物は光学特性、記録感度、信号特性等の向上の目的で他の有機色素、金属または金属化合物と混合または積層化して用いてもよい。有機色素の例としては、ポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノン系、アントラキノン系（インダンスレン系）、キサントレン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、および金属錯体化合物等が挙げられる。金属および金属化合物の例としてはIn、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO₂、SnO、As、

Cd等が挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。

本発明の化合物に光安定化剤を混合することにより、耐光性を飛躍的に向上させることが可能である。光安定化剤としては、金属錯体および芳香族アミンが好ましい。具体的な光安定化剤の例は後に記す（表4および表5を参照）。

本発明の化合物に対する光安定化剤の混合比は、5～40重量%が好ましい。5重量%未満ではその効果は低く、40重量%を超えると記録再生特性に悪影響を及ぼすことがある。

さらに、本発明の化合物に高分子材料、例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴム等の種々の材料もしくはシランカップリング剤等を分散混合してもよいし、特性改良の目的で、添加剤として安定剤（例えば、遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を一緒に用いることも出来る。

記録層の形成は、蒸着、スパッタリング、CVDまたは溶剤塗布等の通常の手段によって行うことができる。塗布法を用いる場合には、本発明の化合物に必要な応じて前記のような添加剤等を加えた染料等を、有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピングおよびスピンコーティング等の慣用のコーティング法によって行うことができる。

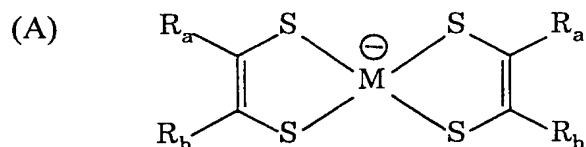
用いられる有機溶媒としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族類、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のセロソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類等が挙げられる。

記録層の膜厚は、好ましくは100Å～10μm、より好ましくは200Å～

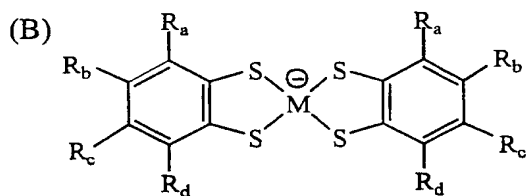
2,000 Åである。

以下に、本発明の化合物と併用される光安定化剤の具体例を示す。

1) 金属錯体系光安定化剤 (表4 参照)

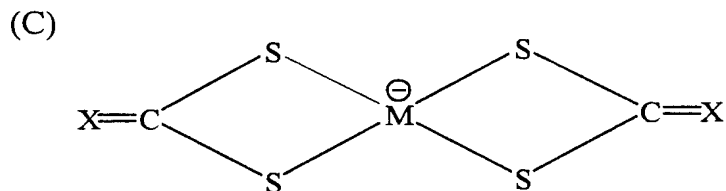


- 5 R_a および R_b は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または複素環基を表す。



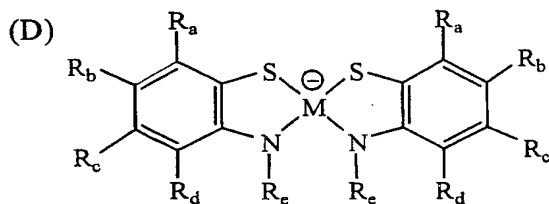
R_a 、 R_b 、 R_c および R_d は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表す。

10

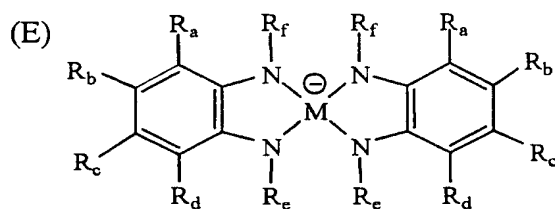


XはO、Sまたは CR_aR_b を表し、 R_a 、 R_b はCN、 COR_c 、 $COOR_d$ 、 $CONR_eR_f$ 、 SO_2R_g 、または5員環もしくは6員環を形成するのに必要な原子群を表し、 $R_c \sim R_g$ は同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基を表す。

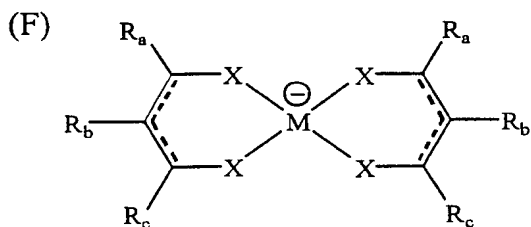
15



R_a 、 R_b 、 R_c および R_d は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは 2 価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表し、 R_e は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニルアルキル基またはスルホ基を表す。



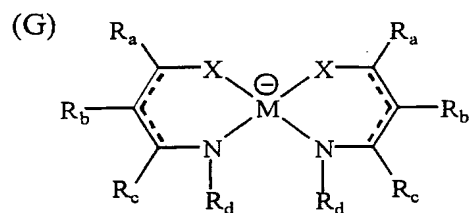
R_a 、 R_b 、 R_c および R_d は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは 2 価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表し、 R_e および R_f は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシル基またはスルホ基を表す。



X は O または S を表す。 R_a 、 R_b および R_c は同一または異なって、直接的にまたはオキシ基、チオ基またはアミノ基を介して結合する置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または環状アルキル基を表し、



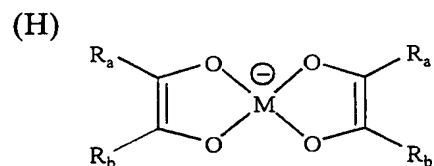
は、 $C=C-C$ または $C-C=C$ を表す。



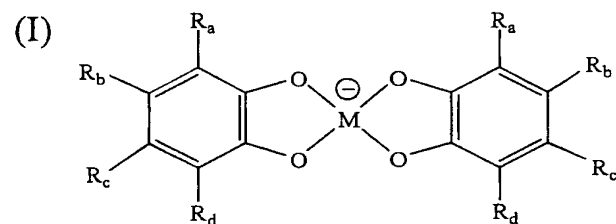
XはOまたはSを表す。R_a、R_bおよびR_cは同一または異なって、直接的にまたはオキシ基、チオ基またはアミノ基を介して結合する置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または環状アルキル基を表し、R_dはアルキル基またはアリール基を表し、



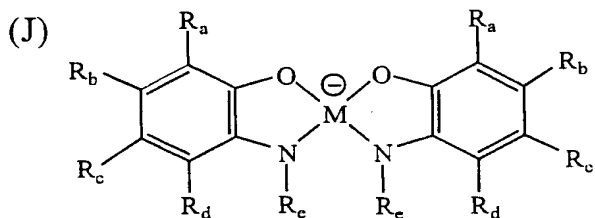
は、C=C-CまたはC-C=Cを表す。



R_aおよびR_bは同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または複素環基を表す。



R_a、R_b、R_cおよびR_dは同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表す。



R_a、R_b、R_cおよびR_dは同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表し、R_eは水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシ基またはスルホ基を表す。

5 上記の式(A)～(J)において、MはNi、Pd、Pt、Cu、Co等の遷移金属を表し、電荷を持って、カチオンと塩を形成してもよく、さらにはMの上下に他の配位子が結合していてもよく、これらの塩も光安定化剤として使用することができる。式(A)～(J)中のアルキル基、環状アルキル基、アリール基、複素環基等またはこれらの基の置換基としては前記と同様のものが挙げられる。

10 さらに好ましい具体例を表4に示す。

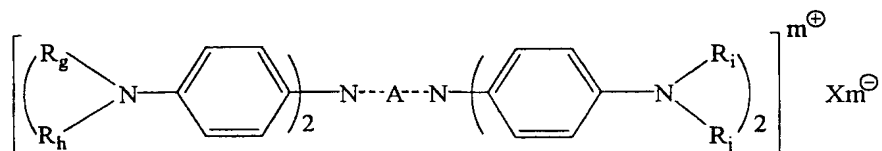
表 4 金属錯体系光安定化剤例

金属錯体 No.	該当 構造	R _a	R _b	R _c	R _d	R _e	R _f	X	M	対カチ オン
1	(A)	Ph	Ph	—	—	—	—	—	Cu	NBu ₄
2	(A)	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—	—	—	—	—	Ni	—
3	(B)	Cl	H	Cl	Cl	—	—	—	Ni	NBu ₄
4	(B)	H	OCH ₃	H	H	—	—	—	Cu	—
5	(C)	—	—	—	—	—	—	O	Co	NBu ₄
6	(C)	—	—	—	—	—	—	S	Ni	CN
7	(D)	H	OCH ₃	H	H	CH ₂ COOEt	—	—	Pd	NBu ₄
8	(D)	H	H	H	H	CH ₃	—	—	Ni	PBu ₄
9	(D)	H	CH ₃	H	H	CH ₃	—	—	Pt	NPe ₄
10	(E)	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	—	Ni	NBu ₄
11	(E)	H	OCH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	Pt	NEt ₄
12	(F)	H	H	H	—	—	—	O	Cu	NBu ₄
13	(F)	H	H	H	—	—	—	O	Ni	PBu ₄
14	(F)	H	Ph	H	—	—	—	S	Ni	NOc ₄
15	(G)	H	H	H	H	—	—	O	Ni	NBu ₄
16	(G)	H	H	H	H	—	—	S	Ni	PEt ₄
17	(H)	Ph	Ph	—	—	—	—	—	Pd	NBu ₄
18	(I)	H	H	H	H	—	—	—	Ni	NBu ₄
19	(I)	H	OCH ₃	H	H	—	—	—	Ni	PEt ₄
20	(J)	H	H	H	H	CH ₃	—	—	Ni	NBu ₄
21	(J)	H	H	H	H	C ₄ H ₉	—	—	Ni	PBu ₄
22	(J)	H	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	—	—	Cu	NOc ₄

Et : エチル基、Bu : ブチル基、Pe : ペンチル基、Oc : オクチル基、Ph : フェニル基

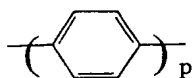
2) 芳香族アミン系光安定化剤 (表 5 参照)

下記の化合物を使用することができる。



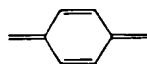
[式中、R_g、R_h、R_i および R_j は同一または異なって、それぞれ水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基を表し、X は酸アニオンを表し、A は、

mが1または2の場合、



(pは1または2である。)であるか、または

mが2の場合、



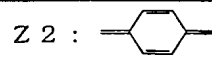
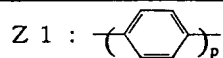
を表し、存在するすべての芳香族環は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていてもよい。]

5

さらに好ましい具体例を表5に示す。

表5 アミニウム、イモニウム、ジイモニウム化合物例

化合物No	R _g	R _h	R _i	R _j	A	X	m
101	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Z1、p=2	ClO ₄	1
102	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Z1、p=1	SbF ₆	1
103	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Z1、p=1	Br	1
104	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Z1、p=2	PF ₆	1
105	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Z1、p=1	ClO ₄	1
106	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	H	Z1、p=1	ClO ₄	1
107	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Z1、p=2	Cl	1
108	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃	H	Z1、p=1	SbF ₆	1
109	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃	H	Z1、p=1	ClO ₄	1
110	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Z1、p=1	SbF ₆	1
111	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Z1、p=2	ClO ₄	1
112	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Z2	PF ₆	2
113	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Z2	ClO ₄	2
114	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Z2	SbF ₆	2
115	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	H	Z2	AsF ₆	2
116	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Z2	I	2
117	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃	H	Z2	ClO ₄	2



c. 下引き層

下引き層は、(1) 接着性の向上、(2) 水またはガス等のバリアー、(3) 記録層の保存安定性の向上、(4) 反射率の向上、(5) 溶剤からの基板の保護、(6) 案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成等を目的として使用される。

- 5 (1) の目的に対しては、高分子材料、例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴム等の種々の高分子化合物、およびシランカップリング剤等を用いることができ、(2) および
- 10 (3) の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えば、 SiO 、 MgF 、 SiO_2 、 TiO 、 ZnO 、 TiN 、 SiN 等を用いることができ、さらに金属または半金属、例えば、 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Au 、 Ag 、 Al 等を用いることができる。また、(4) の目的に対しては、金属、例えば、 Al 、 Au 、 Ag 等、または金属光沢を有する有機薄膜、例えば、メチン染料、キサンテン系染料等を用いることができ、(5) および(6) の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。
- 15 下引き層の膜厚は、好ましくは $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

d. 金属反射層

- 20 金属反射層の材料として、単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属等が挙げられる。具体例としては、 Au 、 Ag 、 Cr 、 Ni 、 Al 、 Fe 、 Sn 等が挙げられるが、反射率および生産性の点から Au 、 Ag 、 Al が最も好ましく、これらの金属または半金属は単独で使用してもよく、2種の合金として使用してもよい。

- 25 膜形成法としては蒸着、スパッタリング等が挙げられ、膜厚は、 $50 \sim 5,000 \text{ \AA}$ が好ましく、 $100 \sim 3,000 \text{ \AA}$ であるのがより好ましい。

e. 保護層、基板面ハードコート層

保護層および基板面ハードコート層は、(1) 記録層(反射吸収層)の傷、ホコリ、汚れ等からの保護、(2) 記録層(反射吸収層)の保存安定性の向上、

(3) 反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記下引き層に示した材料を用いることができる。また、無機材料として、 SiO 、 SiO_2 等を用いることができ、有機材料としては、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素、天然ゴム、スチレン-ブタジエン、クロロプレンゴム、ワックス、アルキッド、乾性油、ロジン等の熱軟化性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、シリコーンアクリレート等の紫外線硬化樹脂等が挙げられるが、中でも紫外線硬化樹脂が生産性に優れている点で好ましく使用できる。

保護層または基板面ハードコート層の膜厚は、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。本発明において、前記下引き層、保護層および基板面ハードコート層には、記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

f. 保護基板

保護基板はこの保護基板側からレーザ光を照射する場合、使用レーザ光の波長に対し透明でなくてはならず、単なる保護板として用いる場合、透明性は問わない。使用可能な材料は基板材料と全く同様であり、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等のプラスチック、ガラス、セラミック、または金属等を用いることができる。

g. 接着材、接着層

2枚の記録媒体を接着できる材料なら何でもよく、生産性を考えると、紫外線硬化型もしくはホットメルト型接着剤が好ましい。

実施例

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

3, 4-ジクロロ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン 1.27 g をジクロロメタン 20 ml に溶かした。この溶液に、0℃で3-ジエチルアミノフェノール 2.74 g を滴下し、0℃で1時間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体を酢酸 6.8 ml と水 4 ml に加え、110℃で3時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過した。これに、*n*-ブタノール 50 ml、トルエン 50 ml および 2-メチル-4-ニトロアニリン 0.64 g を加え、110℃で8時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過して 0.69 g の化合物 1 を得た。

融点：257～258℃

元素分析 ($C_{21}H_{21}N_3O_5$) : 理論値(%) C 63.79, H 5.35, N 10.63

実測値(%) C 63.67, H 5.25, N 10.58

IR(KBr) cm^{-1} : 3251, 2973, 1761, 1626, 1381, 1333, 1246, 1223, 1190,

1051, 1078

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.28(6H, t, $J=7.1$ Hz), 2.50(3H, s), 3.50(4H, q, $J=7.1$ Hz), 6.14(1H, m), 6.36(1H, m), 8.05(1H, m), 8.10(1H, m), 8.19(1H, m), 8.41(1H, m)

実施例 2

2-メチル-4-ニトロアニリンの代わりにカルバゾール 0.78 g を用いる以外は実施例 1 と同様にして、0.1 g の化合物 2 を得た。

融点：227℃

元素分析 ($C_{26}H_{22}N_2O_3$) : 理論値(%) C 76.08, H 5.40, N 6.82

実測値(%) C 75.88, H 5.52, N 6.84

実施例 3

3, 4-ジクロロ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン 0.87 g をジクロロメタン 20 ml に溶かした。この溶液に、室温でジュロリジン 1.99 g を徐々に加え、室温で4.5時間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体を酢酸 4

0 ml と水 20 ml に加え、110℃で4時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過した。これに、*n*-ブタノール 40 ml、トルエン 40 ml および 4-アミノアゾベンゼン 0.78 g を加え、110℃で1.5時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過して 1.1 g の化合物 3 を得た。

5 融点：242～244℃

元素分析 ($C_{28}H_{24}N_4O_2$) : 理論値(%) C 74.98, H 5.39, N 12.49

実測値(%) C 75.16, H 5.56, N 12.32

IR(KBr) cm^{-1} : 2856, 1765, 1597, 1500, 1425, 1358, 1304, 1200, 968

10 1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.89(4H, tt, $J=5.6, 5.9$ Hz), 2.72(4H, t, $J=5.9$ Hz),
3.37(4H, t, $J=5.6$ Hz), 4.91(1H, m), 7.21(2H, m), 7.70(2H, s), 7.95(2H, m),
8.07(1H, m), 8.16(2H, m), 8.61(2H, m)

実施例 4

15 3, 4-ジクロロ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン 1 g をジクロロメタン 11 ml
1 に溶かした。この溶液に、0℃で 8-ヒドロキシジユロリジン 0.52 g および
トリエチルアミン 0.28 g を徐々に加え、0℃で1.5時間攪拌した。反応後、
析出物を濾過した。得られた固体に酢酸 10 ml、水 10 ml を加え、110℃
で2.5時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過した。これに、*n*-ブタノール
40 ml、トルエン 40 ml および 4-アミノアゾベンゼン 0.27 g を加え、
20 110℃で1時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過して 0.54 g の化合物 4 を得た。

融点：285～286℃

元素分析 ($C_{28}H_{24}N_4O_3$) : 理論値(%) C 72.40, H 5.21, N 12.06

実測値(%) C 72.27, H 5.14, N 11.86

25 IR(KBr) cm^{-1} : 2935, 1763, 1618, 1597, 1502, 1406, 1363, 1342, 1317,
1298, 1228, 1200, 1184, 1153

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.85(4H, m), 2.60(4H, m), 7.49-7.62(4H, m),
7.88(2H, m), 7.94(1H, m), 7.95(1H, s), 8.01(2H, m)

実施例 5

4-アミノアゾベンゼンの代わりに2-メチル-4-ニトロアニリン0.32 gを用いる以外は実施例4と同様にして、0.48 gの化合物5を得た。

融点：267°C

5 元素分析 ($C_{23}H_{21}N_3O_5$) : 理論値(%) C 65.86, H 5.05, N 10.02

実測値(%) C 65.89, H 4.94, N 9.95

IR(KBr) cm^{-1} : 3440, 2931, 1765, 1601, 1497, 1408, 1365, 1306, 1279, 1225, 1205, 1094

10 1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.96(4H, m), 2.48(3H, s), 2.71(4H, m), 3.41(4H, m), 7.66(1H, s), 8.07(1H, m), 8.17(2H, m), 8.38(1H, m)

実施例 6

15 3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオン0.44 gをジクロロメタン5 mlに溶かした。この溶液に、4°Cで1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン1.00 gを滴下し、4°Cで1.5時間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体に濃硫酸2.7 mlを加え、50°Cで1時間反応させた。反応終了後、反応液を多量の水に注ぎ、不溶物を濾過した。これに、エタノール10 ml、トルエン10 mlおよび4-アミノアゾベンゼン0.59 gを加え、80°Cで1時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝10/1）により精製して0.56 gの化合物6を得た。

融点：286°C（分解）

元素分析 ($C_{28}H_{24}N_4O_2$) : 理論値(%) C 74.98, H 5.39, N 12.49

実測値(%) C 74.68, H 5.13, N 12.42

25 1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.70(6H, s), 3.60(3H, s), 5.80(1H, s), 7.18-7.22(1H, m), 7.37-7.38(2H, m), 7.53-7.63(3H, m), 7.86-7.89(2H, m), 7.92-7.94(2H, m), 8.10-8.13(1H, m), 11.65(1H, broad s)

実施例 7

4-アミノアゾベンゼンの代わりに4-アミノ-4'-メトキシトランス-スチルベン0.34 gを用いる以外は実施例6と同様にして、0.35 gの化合物7を得た。

融点：293°C（分解）

5 元素分析 ($C_{30}H_{28}N_2O_3$) : 理論値(%) C 78.13, H 5.92, N 5.88

実測値(%) C 77.92, H 5.82, N 5.77

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.68(6H, s), 3.53(3H, s), 3.78(3H, m), 5.70(1H, s),
6.93-6.96(1H, m), 7.08(1H, d, J=16.4Hz), 7.12-7.29(2H, m),
7.18(1H, d, J=16.4Hz), 7.29-7.36(2H, m), 7.49-7.54(3H, m),
10 7.58(2H, d, J=8.8Hz), 7.90(2H, d, J=8.8Hz), 11.57(1H, broad s)

実施例8

4-アミノアゾベンゼンの代わりに4-アミノ-2-ヒドロキシアゾベンゼン0.33 gを用い、カラムクロマトグラフィーによる精製を行わなかった以外は実施例6と同様にして、0.38 gの化合物8を得た。

融点：285°C（分解）

元素分析 ($C_{28}H_{24}N_4O_3$) : 理論値(%) C 72.40, H 5.21, N 12.06

実測値(%) C 72.12, H 4.99, N 11.93

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.71(6H, s), 3.63(3H, s), 5.83(1H, s), 7.16-
20 7.25(1H, m), 7.37-7.42(2H, m), 7.50-7.59(5H, m), 7.73(1H, d, J=2.2Hz),
7.80(1H, d, J=8.8Hz), 7.93-7.95(2H, m), 11.53(1H, broad s), 12.06(1H, s)

実施例9

3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオン0.97 gをジクロロメタン10 mlに溶かした。この溶液に、4°Cで1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン2.23 gを滴下し、4°Cで1.5時間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体にトリフルオロ酢酸5 mlと水0.07 gを加え、45°Cで1時間反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより濃縮し、それにアセトンを加え不溶物を濾過した。これに、*n*-ブタノール60 ml、トルエン

60 ml および 2-アミノチアゾール 0.45 g を加え、110℃で13.5時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝10/1）により精製して0.48 g の化合物 9 を得た。

5 融点：264～266℃

元素分析 ($C_{19}H_{17}N_3O_2S$) : 理論値(%) C 64.94, H 4.88, N 11.96

実測値(%) C 63.73, H 4.68, N 11.71

IR(KBr) cm^{-1} : 3442, 1765, 1612, 1589, 1533, 1498, 1398, 1292, 1234, 1076

10 1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.72(6H, s), 3.55(3H, s), 5.84(1H, s), 6.79(1H, m), 7.00(1H, m), 7.16(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32(2H, m)

実施例 10

15 2-アミノチアゾールの代わりにカルバゾール 0.76 g を用いる以外は実施例 9 と同様にして、0.67 g の化合物 10 を得た（展開溶媒：クロロホルム／アセトン＝10/1）。

融点：258～258℃

元素分析 ($C_{28}H_{22}N_2O_2$) : 理論値(%) C 80.36, H 5.30, N 6.69

実測値(%) C 80.08, H 5.14, N 6.51

20 IR(KBr) cm^{-1} : 1612, 1579, 1570, 1491, 1479, 1446, 1410, 1317, 1290, 1240, 1209, 1111

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.86(6H, s), 3.79(3H, s), 6.26(1H, s), 7.10-7.60(8H, m), 7.92(2H, m), 8.96(2H, m)

25 実施例 11

3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオン 0.78 g をクロロホルム 10 ml に溶かした。この溶液に、0℃で1,3,3-トリメチル-2-メチレン-5-メトキシインドリン 1.27 g を滴下し、0℃で30分間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体にトリフルオロ酢酸 6 ml と水 1.5 ml を加え、

40℃で15分間反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより濃縮し、それにジエチルエーテルを加え不溶物を濾過した。これに、エタノール9ml、トルエン9mlおよび4-アミノアゾベンゼン0.79gを加え、80℃で1時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝10／1）により精製して0.75gの化合物11を得た。

融点：280℃以上

元素分析 ($C_{29}H_{26}N_4O_3$) : 理論値(%) C 72.79, H 5.48, N 11.71

実測値(%) C 72.61, H 5.25, N 11.59

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.76(6H, s), 3.60(3H, s), 3.80(3H, m), 5.75(1H, s), 6.95(1H, dd, $J=2.4, 8.8$ Hz), 7.23(1H, d, $J=2.4$ Hz), 7.33(1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.52-7.61(3H, m), 7.86-7.93(4H, m), 8.08-8.09(2H, m), 11.42(1H, broad s)

実施例 12

4-アミノアゾベンゼンの代わりに4-アミノ-2-メトキシアゾベンゼン0.45gを用い、カラムクロマトグラフィーによる精製を行わなかった以外は実施例11と同様にして、0.42gの化合物12を得た。

融点：263℃（分解）

元素分析 ($C_{30}H_{28}N_4O_4$) : 理論値(%) C 70.85, H 5.55, N 11.02

実測値(%) C 70.78, H 5.37, N 10.72

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 1.71(6H, s), 3.61(3H, s), 3.80(3H, s), 4.02(3H, s), 5.78(1H, s), 6.95(1H, dd, $J=2.7, 8.8$ Hz), 7.23(1H, d, $J=2.2$ Hz), 7.30(1H, dd, $J=2.2, 8.8$ Hz), 7.34(1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.48-7.59(2H, m), 7.61(1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.79-7.82(2H, m), 8.28(1H, d, $J=2.2$ Hz), 11.36(1H, broad s)

実施例 13

3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオン1.1gを酢酸エチル10mlに溶かした。この溶液に、4℃で1,1,3-トリメチル-2-メチレンベンズ[e]イ

ンドリン 3.25 g を滴下し、4℃で2時間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体にトリフルオロ酢酸 19.8 g と水 0.33 g を加え、45℃で3時間反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより濃縮し、それにアセトンを加え不溶物を濾過した。これに、*n*-ブタノール 20 ml、トルエン 20 ml および 4-アミノアゾベンゼン 0.99 g を加え、110℃で2時間反応させた。反応終了後、析出物を濾過して 2.31 g の化合物 13 を得た。

融点：280℃以上

元素分析 ($C_{32}H_{26}N_4O_2$) : 理論値(%) C 77.09, H 5.26, N 11.24

実測値(%) C 77.21, H 5.39, N 11.14

10 IR(KBr) cm^{-1} : 1595, 1583, 1564, 1529, 1516, 1410, 1296, 1265, 1248, 1223, 1209

実施例 14

15 4-アミノアゾベンゼンの代わりに 8-アミノキノリン 0.72 g を用いる以外は実施例 13 と同様にして、2.06 g の化合物 14 を得た。

融点：249℃ (分解)

元素分析 ($C_{29}H_{23}N_3O_2$) : 理論値(%) C 78.18, H 5.20, N 9.43

実測値(%) C 78.22, H 5.21, N 9.32

IR(KBr) cm^{-1} : 1610, 1525, 1510, 1497, 1458, 1400, 1290, 1261

20 1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 2.07(6H, s), 3.71(3H, s), 5.99(1H, s), 7.2-8.0(8H, m), 8.1-8.2(2H, m), 8.4-8.5(1H, m), 9.0(1H, d, $J=7.6$ Hz), 10.4(1H, broad s)

実施例 15

25 4-アミノアゾベンゼンの代わりに 2-メチル-4-ニトロアニリン 0.76 g を用いる以外は実施例 13 と同様にして、2.06 g の化合物 15 を得た。

融点：280℃以上 (分解)

元素分析 ($C_{27}H_{23}N_3O_4$) : 理論値(%) C 71.51, H 5.11, N 9.27

実測値(%) C 71.48, H 5.04, N 9.16

IR(KBr) cm^{-1} : 1606, 1591, 1539, 1506, 1346, 1281, 1254

^1H NMR δ (CDCl_3) ppm : 2.03 (6H, s), 2.49 (3H, s), 3.81 (3H, s), 6.06 (1H, s),
7.3-8.3 (8H, m), 8.50 (1H, d, $J=9\text{Hz}$)

実施例 16

5 4-アミノアゾベンゼンの代わりにカルバゾール 1 g を用い、カラムクロマト
グラフィー（展開溶媒： n -ヘキサン／アセトン＝10／1）を行った以外は実施
例 13 と同様にして、0.22 g の化合物 16 を得た。

融点：218～219℃（分解）

元素分析 ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$) : 理論値(%) C 82.03, H 5.16, N 5.98

10 実測値(%) C 81.77, H 5.42, N 5.64

IR(KBr) cm^{-1} : 1618, 1583, 1566, 1491, 1446, 1412, 1286, 1265, 1246,
1221, 1207, 1182

^1H NMR δ (CDCl_3) ppm : 2.12 (6H, s), 3.92 (3H, s), 6.32 (1H, s), 7.3-8.0 (11H, m),
8.20 (1H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 8.96 (2H, d, $J=8.3\text{Hz}$)

15

実施例 17

3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオン 1.39 g をメチル- t -ブチル
エーテル 60 ml に溶かした。この溶液に、4℃で1,3-ジ- n -ブチル-2-メチ
レン-2,3-ジヒドロイミダゾロ[4,5- b]キノキサリン 5.34 g を滴下し、
20 4℃で2時間攪拌した。反応後、析出物を濾過した。得られた固体にトリフルオ
ロ酢酸 6.47 g と水 0.12 g を加え、45℃で4時間反応させた。反応終了後、
ロータリーエバポレーターにより濃縮し、それにアセトンを加え不溶物を濾過し
た。これに、 n -ブタノール 15 ml、トルエン 15 ml および 1,2,3,4-テ
トラヒドロキノリン 0.4 g を加え、110℃で2時間反応させた。反応終了後、
25 析出物を濾過し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロ
ホルム／アセトン＝15／1）により精製して 0.97 g の化合物 17 を得た。

融点：211～212℃

元素分析 ($\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2$) : 理論値(%) C 73.35, H 6.55, N 13.80

実測値(%) C 73.05, H 6.49, N 13.92

IR(KBr) cm^{-1} : 1620, 1589, 1510, 1481, 1464, 1452, 1396, 1336, 1325,
1300, 1273, 1178, 1122

^1H NMR δ (CDCl_3) ppm : 0.95 (6H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 1.30-1.40 (4H, m), 1.70-
1.9 (4H, m), 2.16 (2H, m), 2.95 (2H, t, $J=6.7\text{Hz}$), 4.53 (2H, t, $J=5.6\text{Hz}$),
5 4.67 (4H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 5.55 (1H, s), 7.1-8.0 (8H, m)

実施例 18

1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンの代わりに3-アミノピリジン0.29 gを
用いる以外は実施例17と同様にして、0.74 gの化合物18を得た（展開溶
10 媒：クロロホルム／メタノール＝15/1）。

融点：259～260°C

元素分析 ($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$) : 理論値(%) C 69.21, H 6.02, N 17.94

実測値(%) C 68.98, H 6.01, N 17.73

IR(KBr) cm^{-1} : 1614, 1576, 1537, 1504, 1481, 1392, 1319, 1184, 1124

15 ^1H NMR δ (CDCl_3) ppm : 0.95 (6H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 1.3-1.4 (4H, m), 1.80-1.9 (4H, m),
4.76 (4H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 5.69 (1H, s), 7.33 (1H, m), 7.67 (2H, m), 8.06 (2H, m),
8.35 (1H, m), 8.68 (1H, m), 8.98 (1H, d, $J=2.2\text{Hz}$), 10.5 (1H, broad s)

実施例 19

20 1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンの代わりに3-アミノキノリン0.44 gを
用い、カラムクロマトグラフィーによる精製を行わなかった以外は実施例17と
同様にして、0.76 gの化合物19を得た。

融点：266°C（分解）

元素分析 ($\text{C}_{31}\text{H}_3\text{ON}_6\text{O}_2$) : 理論値(%) C 71.79, H 5.83, N 16.20

25 実測値(%) C 71.75, H 5.63, N 16.05

IR(KBr) cm^{-1} : 1624, 1593, 1574, 1549, 1504, 1473, 1462, 1394, 1317,
1182, 1122

^1H NMR δ (CDCl_3) ppm : 0.95 (6H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 1.30-1.50 (4H, m), 1.8-1.9 (4H, m),
4.78 (4H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 7.0 (1H, s), 7.4-8.1 (8H, m), 9.0 (1H, d, $J=2.2\text{Hz}$),

9.2 (1H, d, J=2.7Hz)

実施例 20

1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンの代わりに8-アミノキノリン0.44 gを用い、カラムクロマトグラフィーによる精製を行わなかった以外は実施例17と同様にして、0.48 gの化合物20を得た。

融点: 233°C (分解)

元素分析 ($C_{31}H_3ON_6O_2$) : 理論値(%) C 71.79, H 5.83, N 16.20

実測値(%) C 71.51, H 5.79, N 15.90

IR(KBr) cm^{-1} : 1630, 1618, 1516, 1500, 1483, 1392, 1311, 1184, 1126, 1086

1H NMR δ ($CDCl_3$) ppm : 0.96 (6H, t, J=7.3Hz), 1.30-1.50 (4H, m), 1.8-1.9 (4H, m), 4.77 (4H, t, J=7.3Hz), 5.73 (1H, s), 7.4-7.7 (5H, m), 8.0 (2H, m), 8.16 (1H, m), 8.8 (1H, m), 8.95 (1H, m), 10.3 (1H, broad s)

実施例 21

実施例1、2、7、8、10、13、15および17で得られた化合物のクロロホルム溶液の最大吸収波長 (λ_{max}) と最大吸収波長での $\log \epsilon$ (ϵ はモル吸光係数) を測定した。その結果を表6に示す。

実施例 22

実施例1、2、7、8、10、13、15および17で得られた化合物のTGA-DTA (熱重量測定-示差熱分析計) で測定した T_1 、 T_2 、 $(m_1 - m_2)$ (%) / $(T_2 - T_1)$ (°C)、 $(m_1 - m_2)$ (%) を表6に示す。

比較例

下記式 (a) で表されるスクアリリウム化合物 (特開平6-92914号公報に記載の方法により合成) について、実施例21および22と同様にして測定した分光特性 (最大吸収波長およびモル吸光係数) ならびに熱分解特性 (減量開始

温度、減量終了温度、重量減少率および重量減少の温度勾配)を表6に示す。

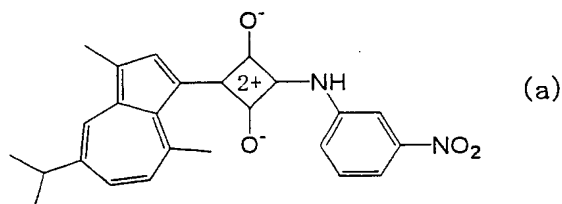


表6 スクアリリウム化合物の分光特性および熱分解特性

化合物	分光特性 (クロホルム溶液)		熱分解特性			
	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	T1 (°C)	T2 (°C)	$\frac{(m1-m2)}{(T2-T1)} (\%)$	(m1—m2) (%)
1	550.5	5.1	269.3	283.6	1.5	21.3
2	569.0	5.2	250.6	262.3	1.9	22.5
7	551.0	5.0	307.0	317.0	2.3	22.7
8	572.0	5.2	302.0	317.0	1.8	26.7
10	567.0	5.1	277.5	290.4	1.7	21.7
13	574.0	5.1	346.7	368.0	1.5	32.1
15	567.5	5.1	312.3	336.1	1.1	25.2
17	576.0	5.0	292.1	310.6	1.6	30.4
比較例						
a	568.0	4.7	255.3	264.7	1.5	14.1

以下に光記録媒体に関する実施例を記載する。

実施例23

- 5 溝深さ1,750 Å、半値幅0.25 μm、トラックピッチ0.74 μmの案内溝を有する厚さ0.6 mmの射出成形ポリカーボネート基板上に化合物1を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールに溶解した液をスピナー塗布し、厚さ900 Åの有機色素層を形成した。得られた記録膜の光学定数を表7に示す。表中、nは記録層単層の屈折率、kは消衰係数を表す。
- 10 次いでスパッタ法により金1,200 Åの反射層を設け、さらにその上にアクリル系フォトリソレジストにて7 μmの保護層を設けた後、厚さ0.6 mmの射出成

形ポリカーボネート平板基板をアクリル系フォトリソグレイムにて接着し記録媒体とした。

- 5 得られた記録媒体に、発振波長 650 nm、ビーム径 1.0 μ m の半導体レーザー光を用い、トラッキングしながら EFM 信号（線速 3.5 m/秒）を記録し、発振波長 650 nm の半導体レーザーの連続光（再生パワー 0.7 mW）で再生した。得られた信号特性を表 8 に示す。

実施例 24～28

- 10 化合物 2 の代わりに化合物 10、11、14、16、18 を用い実施例 23 と全く同様にして記録膜を形成した（実施例 24～28）。得られた記録膜の光学定数を表 7 に示す。さらに実施例 23 と全く同様にして記録媒体を形成し、信号特性を測定した。得られた信号特性を表 8 に示す。

表 7 記録膜の光学定数

	$\lambda = 635 \text{ nm}$		$\lambda = 650 \text{ nm}$	
	n	k	n	k
化合物 2	2.54	0.30	2.66	0.13
化合物 10	2.61	0.10	2.40	0.05
化合物 11	2.91	0.32	2.67	0.10
化合物 14	2.55	0.03	2.39	0.02
化合物 16	2.66	0.22	2.41	0.05
化合物 18	3.04	0.49	2.77	0.12

表 8 記録媒体の信号特性

	反射率(%)：平坦部	変調度(%)： I_{11}/I_{top}	ジッタ(%)
実施例 2 3 (化合物 2)	6 5. 2	6 1. 7	8. 8
実施例 2 4 (化合物 1 0)	6 3. 7	6 2. 8	9. 0
実施例 2 5 (化合物 1 1)	6 5. 5	6 1. 5	8. 6
実施例 2 6 (化合物 1 4)	6 3. 3	6 3. 2	8. 9
実施例 2 7 (化合物 1 6)	6 3. 8	6 2. 4	9. 1
実施例 2 8 (化合物 1 8)	6 5. 7	6 0. 8	8. 7

実施例 2 9

5 実施例 2 3 において、化合物 2 の代わりに化合物 2 と金属錯体 N o. 3 (表 4 参照；重量比 1 0 / 3) の混合物を用い記録媒体を形成した。

この記録媒体にキセノンランプ (5 万ルクス) を 1 0 時間照射し、光学濃度の残存率を評価した。光学濃度残存率は、以下の式で求めた。

$$\text{光学濃度残存率} = I_d / I_0 \times 100 (\%)$$

I_d : 光照射後の光学濃度

10 I_0 : 光照射前の光学濃度

得られた耐光性試験結果を表 9 に示す。

実施例 3 0 ~ 3 2

15 実施例 2 9 において、金属錯体 N o. 3 の代わりに芳香族アミン系化合物 N o. 1 0 4 (表 5 参照) (実施例 3 0) を用いたもの、さらに化合物 2 と金属錯体 N o. 3 との混合物の代わりに化合物 1 1 と金属錯体 N o. 1 2 (表 4 参照) (実施例 3 1) または化合物 1 1 と芳香族アミン系化合物 N o. 1 1 3 (表 4 参照) (実施例 3 2) との混合物を用い記録層を形成した。得られた記録層につき、実

施例 2 9 と同様の方法で耐光性試験を行った。耐光性試験の結果を表 9 に示す。

表 9 記録層の耐光性試験結果

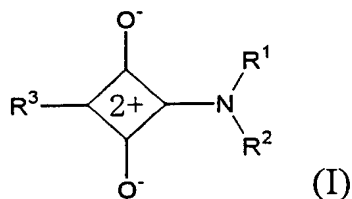
	化合物 N o .	光安定化剤 N o .	光学濃度残存率 (%)
実施例 2 3	2	—	2 2
実施例 2 5	1 1	—	2 8
実施例 2 9	2	3	8 8
実施例 3 0	2	1 0 4	9 2
実施例 3 1	1 1	1 2	9 0
実施例 3 2	1 1	1 1 3	9 3

産業上の利用の可能性

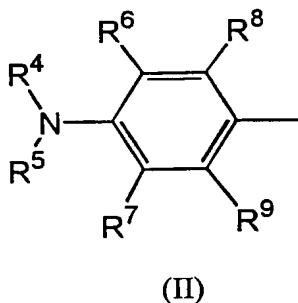
- 5 本発明によれば、DVD-R で使われる半導体レーザの発振波長に適した分光特性と熱分解特性を持つスクアリリウム化合物を提供することができる。また、本発明で得られたスクアリリウム化合物を記録材料に用いることで、耐光性に優れ、反射率および変調度の高いDVD-R メディアを提供することができる。

請求の範囲

1. 一般式 (I)

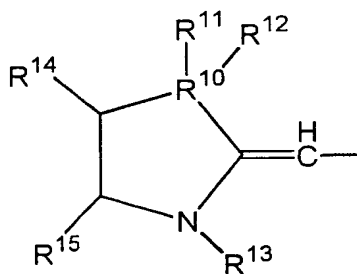


{式中、 R^1 および R^2 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよい複素環基を表すか、あるいは R^1 と R^2 とは隣接する窒素原子と一緒になって複素環を形成してもよく、ここに、該複素環は置換基を有していてもよく、 R^3 は、一般式 (II)



[式中、 R^4 および R^5 は同一または異なって、水素原子またはアルキル基を表すか、または R^4 と R^5 は隣接する窒素原子と一緒になって複素環を形成し、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子を表し、 R^4 および R^6 、または R^5 および R^7 は隣接するN-C-Cと一緒に、複素環を形成してもよく、ここに、該複素環は置換基を有していてもよい。]

を表すか、または一般式 (III)



(III)

[式中、 R^{10} は炭素原子または窒素原子を表し、 R^{11} および R^{12} は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基または水酸基（ただし、 R^{10} が窒素原子である場合、 R^{12} は存在しない。）を表し、 R^{13} は、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、 R^{14} および R^{15} は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表すか、または R^{14} および R^{15} が隣接する2つの炭素原子と一緒に、脂環式炭化水素環、置換基を有していてもよい芳香族環または置換基を有していてもよい複素環を形成する。]を表す。}

5

10

で表されるスクアリリウム化合物。

2. 請求の範囲1記載の一般式(I)で表されるスクアリリウム化合物を含有する記録層を有する光記録媒体。

3. 記録層が光安定化剤を含有する請求の範囲2記載の光記録媒体。

4. 光安定化剤が金属錯体および芳香族アミンよりなる群から選択される化合物である請求の範囲3記載の光記録媒体。

5. 光安定化剤をスクアリリウム化合物に対し5～40重量%含有する請求の範囲4記載の光記録媒体。

6. 記録再生波長 $\pm 5 \text{ nm}$ の波長領域の光に対する記録層単層の屈折率 n が $1.5 \leq n \leq 3.0$ であり、消衰係数 k が $0.02 \leq k \leq 0.3$ である請求の範囲2～5いずれか1項記載の光記録媒体。

5 7. 請求の範囲1記載のスクアリリウム化合物が、熱重量分析での主減量過程における重量減少の温度勾配が $1\%/^{\circ}\text{C}$ 以上であるスクアリリウム化合物である請求の範囲2～6いずれか1項記載の光記録媒体。

10 8. 請求の範囲1記載のスクアリリウム化合物が、熱重量分析での主減量過程における重量減少率が 20% 以上であり、かつ減量開始温度が 350°C 以下であるスクアリリウム化合物である請求の範囲2～7いずれか1項記載の光記録媒体。

15 9. 基板上のトラックピッチが $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲にあり、溝幅が半値幅で $0.20 \sim 0.36 \mu\text{m}$ の範囲にある請求の範囲2～8いずれか1項記載の光記録媒体。

10. 記録再生波長が $600 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲にある請求の範囲2～9いずれか1項記載の光記録媒体。

20 11. 最大吸収波長が $550 \sim 600 \text{ nm}$ の範囲にあり、該最大吸収波長における $\log \epsilon$ (ϵ は、モル吸光係数)が5以上である請求の範囲2～10いずれか1項記載の光記録媒体。

25 12. 一般式(I)中の R^1 と R^2 とが隣接する窒素原子と一緒に形成される置換基を有していてもよいカルバゾール環である請求の範囲1記載のスクアリリウム化合物。

13. 一般式(I)中の R^1 が水素原子であって、 R^2 が、 $-R^{16}=R^{17}-Ar$ (R^{16} および R^{17} は同一であって、NまたはCHを表し、 Ar は、水酸基、カルボキ

シル基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン基で置換されていてもよいアルキル基、シアノ基およびハロゲン原子からなる群から選択される置換基で置換されていてもよいアリール基を表す) で置換されたアリール基である請求の範囲 1 記載のスクアリリウム化合物。

5

1 4. R^3 が一般式 (I I I) で表される基である請求の範囲 1 2 記載のスクアリリウム化合物。

10

1 5. R^3 が一般式 (I I I) で表される基である請求の範囲 1 3 記載のスクアリリウム化合物。

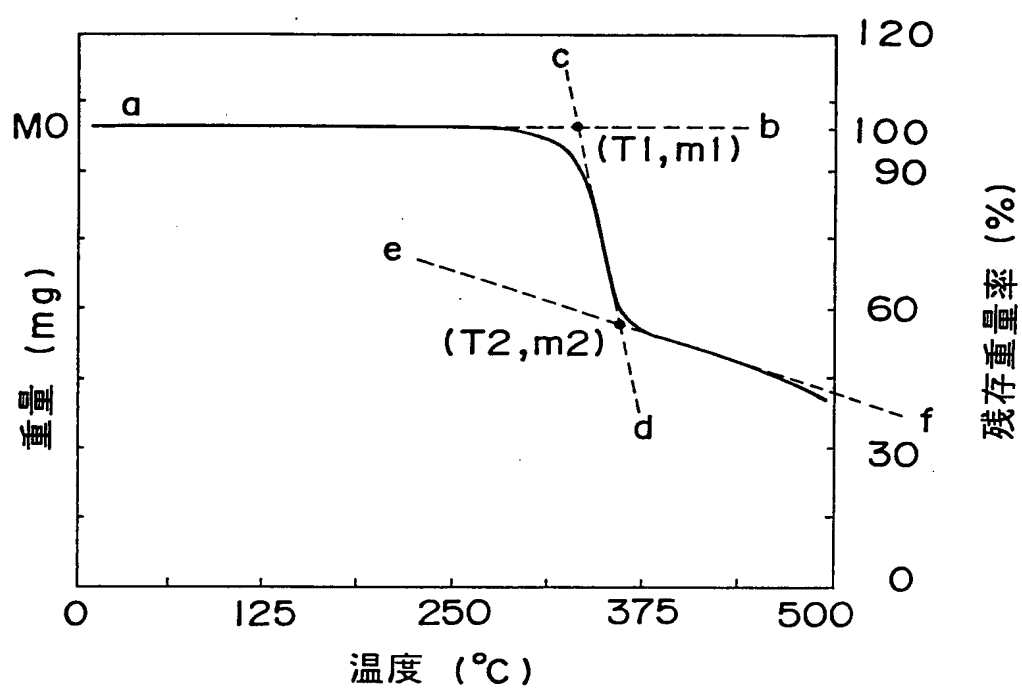
1 6. 請求の範囲 1 2 ~ 1 5 いずれか 1 記載のスクアリリウム化合物を含有する記録層を有する光記録媒体。

15

1 7. 記録層が光安定化剤を含有する請求の範囲 1 6 記載の光記録媒体。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09B23/00, 57/00, B41M5/26, G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09B23/00, 57/00, B41M5/26, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 60-260549, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 23 December, 1985 (23.12.85) (Family: none)	1-11 12-17
X A	LU Zhi-Yun, et al., "Studies on synthesis and EL properties of several novel squaraines", Synth. Met., 1997, Vol.91, No.1-3, pp.233-235	1-11 12-17
X A	LIUNian et al., "Synthesis of new squaraines used as organic electroluminescent aterials", Chin. Chem. Lett., 1997, Vol.8, No.5, pp.403-406	1-11 12-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 March, 2001 (12.03.01)

Date of mailing of the international search report
21 March, 2001 (21.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09B23/00, 57/00, B41M5/26, G11B7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09B23/00, 57/00, B41M5/26, G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 60-260549, A(富士ゼロックス株式会社), 23. 12月. 1985 (23. 12. 85) (ファミリーなし)	1-11 12-17
X A	LU Zhi-Yun, et al., "Studies on synthesis and EL properties of several novel squaraines", Synth. Met., 1997, Vol. 91, No. 1-3, P233-235	1-11 12-17
X A	LIU Nian et al., "Synthesis of new squaraines used as organic electroluminescent materials", Chin. Chem. Lett., 1997, Vol. 8, No. 5, P403-406	1-11 12-17

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 01

国際調査報告の発送日

21.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443